

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 décembre 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/95380 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**H01L 21/20, 21/205, C30B 25/02**

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]**; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
**PCT/FR01/01777**

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 8 juin 2001 (08.06.2001)

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **SEMOND, Fabrice [FR/FR]**; 22 Place des arcades, F-06250 Mougins le Haut (FR). **MASSIES, Jean, Claude [FR/FR]**; Les Bois de Valbonne, 2035 Route de Biot, F-06560 Valbonne (FR). **GRANDJEAN, Nicolas, Pierre [FR/FR]**; 24 rue Lorraine, F-06000 Nice (FR).

(25) Langue de dépôt : **français**

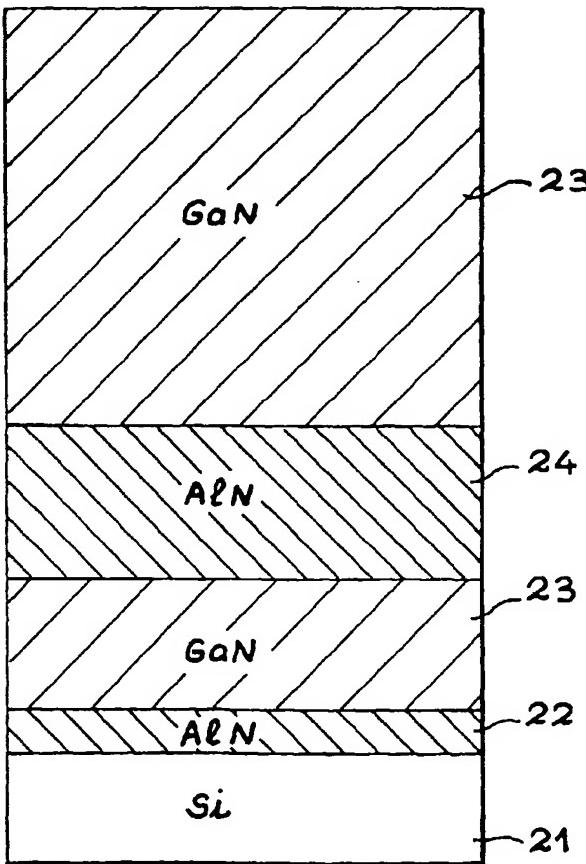
(74) Mandataire : **AUDIER, Philippe**; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication : **français**

*[Suite sur la page suivante]*

(54) Title: PREPARATION METHOD OF A COATING OF GALLIUM NITRIDE

(54) Titre : PROCEDE DE PRÉPARATION D'UNE COUCHE DE NITRURE DE GALLIUM



(57) Abstract: The invention concerns a monocrystalline coating crack-free coating of gallium nitride or mixed gallium nitride and another metal, on a substrate likely to cause extensive stresses in the coating, said substrate being coated with a buffer layer, wherein: at least a monocrystalline layer of a material having a thickness ranging between 100 and 300 nm, preferably between 200 and 250 nm, and whereof the crystal lattice parameter is less than the crystal lattice parameter of the gallium nitride or of the mixed gallium nitride with another metal, is inserted in the coating of gallium nitride or mixed gallium nitride with another metal. The invention also concerns the method for preparing said coating. The invention further concerns electronic and optoelectronic devices comprising said coating.

(57) Abrégé : Couche monocristalline, sans craquelure, de niture de gallium ou de niture mixte de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit substrat étant recouvert d'une couche tampon ; dans laquelle au moins une couche monocristalline d'un matériau dont l'épaisseur est de 100 à 300 nm, de préférence de 200 à 250 nm, et dont le paramètre de maille est inférieur au paramètre de maille du niture de gallium ou du niture mixte de gallium et d'un autre métal, est intercalée dans la couche de niture de gallium ou de niture mixte de gallium et d'un autre métal. Procédé de préparation de cette couche. Dispositifs électroniques et optoélectroniques comprenant cette couche.

**WO 01/95380 A1**



- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CII, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COUCHE DE NITRURE DE GALLIUM .

DESCRIPTION

L'invention concerne les couches, en  
10 particulier les couches épaisses, monocristallines de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, ainsi que leur procédé de préparation.

L'invention a trait, en outre, aux  
15 dispositifs électroniques ou optoélectroniques comprenant de telles couches.

Le domaine technique de l'invention peut être défini de manière générale comme celui de la préparation de couches de matériaux semi-conducteurs à 20 base de nitrures sur un substrat.

Les matériaux semi-conducteurs à base de nitrures des éléments des groupes III à V du tableau périodique occupent et occuperont une place de plus en plus importante dans les domaines de l'électronique et 25 de l'optoélectronique. Le domaine d'application de ces matériaux semi-conducteurs à base de nitrures couvre, en effet, un large spectre qui s'étend des diodes lasers jusqu'aux transistors capables de fonctionner à haute fréquence et haute température, en passant par 30 les photodétecteurs ultraviolets, les dispositifs à

ondes acoustiques de surface et les diodes électroluminescentes (DEL).

Dans ces composants, le substrat le plus couramment utilisé pour la croissance des nitrures est 5 le saphir et, dans une moindre mesure, le carbure de silicium SiC. Ces deux matériaux et notamment le saphir présentent un certain nombre d'inconvénients.

Les inconvénients du saphir sont qu'il est un isolant électrique et un mauvais conducteur 10 thermique, tandis que les inconvénients du SiC sont qu'il est cher et de qualité variable. Il a donc été envisagé de les remplacer par le silicium qui possède des avantages évidents, aussi bien d'un point de vue économique que technique par rapport aux deux matériaux 15 précités.

En effet, entre autres propriétés intéressantes, le silicium est un bon conducteur thermique, et il peut être facilement éliminé par voie chimique.

20 Par ailleurs, du fait qu'il existe d'ores et déjà une filière technologique sur silicium parfaitement maîtrisée à l'échelle industrielle, et que son coût est très nettement inférieur à ceux du saphir et du SiC, le silicium est le substrat de choix pour 25 une production de masse à bas coût.

La croissance de nitrures, tels que le nitrure de gallium, sur des substrats en silicium se heurte aux problèmes dus aux différences importantes existant entre les paramètres de maille et le 30 coefficient de dilatation thermique du substrat et du nitrure. Pour faire croître une couche de nitrure, tel

que le GaN, de bonne qualité, il est donc communément admis qu'il faut, au préalable, déposer sur le substrat de silicium une fine couche, par exemple, d'AlAs, de SiC ou d'AlN, dite « couche tampon », d'une épaisseur 5 de quelques dizaines de nanomètres. Cette couche recouvre continûment le substrat et permet à la couche de GaN de croître de façon bidimensionnelle. Cependant, du fait du désaccord, mentionné plus haut, du paramètre de maille et du coefficient de dilatation thermique 10 entre le silicium et le GaN, les couches de GaN sur substrat silicium se trouvent en extension. La valeur de cette contrainte extensive, générée lors du refroidissement suivant la croissance, augmente avec l'épaisseur de la couche de nitrure, tel que le GaN, et 15 il se forme des craquelures dans cette couche, au-delà d'une épaisseur critique, généralement supérieure à 1 µm.

Par conséquent, les couches de nitrures, telles que les couches de GaN épitaxiées sur un 20 substrat en silicium, sont soit fines et sans craquelures, soit épaisses, mais craquées.

Dans les deux cas, ces couches sont difficilement utilisables.

Le même problème se rencontre dans le cas 25 de la croissance de couches de nitrures, tels que le GaN, sur les substrats en carbure de silicium SiC.

Il est évident qu'en augmentant l'épaisseur de la couche de GaN, on améliore aussi bien les propriétés structurales, optiques, qu'électriques. De 30 ce fait, la préparation de couches de nitrures,

notamment de GaN, épaisses, sans craquelures, sur un substrat en silicium, est d'un intérêt fondamental.

Afin d'éliminer les craquelures et de limiter la contrainte extensive des couches de GaN sur 5 silicium, le document de S. A. NIKISHIN, N. N. FALEEV, V. G. ANTIPOV, S. FRANCOEUR, L. GRAVE DE PERALTA, G. A. SERYOGIN, H. TEMKIN, T. I. PROKOFYEVA, M. HOLTZ et S. N. G. CHU, APPL. PHYS. LETT. 75, 2 073 (1999) indique que le mode de croissance de la fine couche 10 tampon d'AlN, déposée sur le substrat de silicium, doit transiter le plus rapidement possible vers un mode de croissance bidimensionnel. Des couches de GaN sans craquelures, d'une épaisseur pouvant aller jusqu'à 2,2 µm, sont ainsi obtenues.

15 Il s'avère que cette augmentation de l'épaisseur critique d'apparition des craquelures est due à un prétraitement de la surface du substrat de silicium qui consiste à exposer la surface de silicium désoxydée pendant quelques secondes à l'ammoniac avant 20 de déposer une monocouche d'aluminium et de commencer la croissance de la couche tampon d'AlN.

En outre, avec ce prétraitement, la croissance de la couche tampon d'AlN transite plus rapidement vers un mode de croissance bidimensionnel.

25 Cependant, les couches ainsi préparées présentent encore une légère contrainte résiduelle extensive, et au-delà d'environ 2 µm, les couches craquent.

Il existe donc un besoin pour des couches 30 monocristallines, en particulier épaisses, et continues, c'est-à-dire sans craquelures, de nitrure de

gallium et de ses alliages, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans les couches.

Il existe, en outre, un besoin pour un 5 procédé de préparation de telles couches sur un tel substrat, qui soit, entre autres, fiable, simple, reproductible, et peu coûteux.

Le but de la présente invention est de répondre, entre autres, à l'ensemble des besoins 10 mentionnés ci-dessus et de fournir une couche et un procédé de préparation qui ne présentent pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des couches et procédé de l'art antérieur.

Plus précisément, le but de la présente 15 invention est de fournir des couches monocristallines de nitrure de gallium et de ses alliages, qui soient exemptes de craquelures.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par une couche 20 monocristalline sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit substrat étant recouvert d'une couche tampon ; dans laquelle au moins 25 une couche monocristalline d'un matériau dont l'épaisseur est de 100 à 300 nm, de préférence de 200 à 250 nm, et dont le paramètre de maille est inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, est intercalée 30 dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

Selon l'invention, le paramètre de maille du matériau de la couche monocristalline intercalaire est inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

En effet, pour le but recherché, quelle que soit la couche intercalaire et quelle que soit la couche monocristalline de nitrure, le paramètre de maille de la couche monocristalline intercalaire doit être inférieur à celui de la couche de nitrure.

La couche selon l'invention peut avoir une épaisseur quelconque, par exemple elle peut avoir une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , voire moins. La couche selon l'invention peut notamment être une couche épaisse ; par couche épaisse, selon l'invention, on entend généralement une couche d'une épaisseur supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$ , par exemple de 2 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de plus de 2 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence encore de 3 à 5  $\mu\text{m}$ .

Les couches de l'invention se différencient fondamentalement des couches de l'art antérieur en ce sens qu'elles présentent au moins une couche monocristalline intercalaire présentant un paramètre de maille inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, en ce que précisément cette couche est spécifiquement, fondamentalement une couche monocristalline et non pas une couche polycristalline ou encore une couche amorphe, et enfin en ce que la couche intercalaire a une épaisseur spécifique de 100 à 300 nm. En effet, selon l'invention, on vise à jouer sur la contrainte, donc on utilise des couches

intercalaires « épaisses », alors que dans l'art antérieur où on vise à jouer sur les défauts, on utilise des couches fines de quelques dizaines de nanomètres.

5 Il est essentiel et fondamental, selon l'invention, que la couche selon l'invention comporte non seulement une couche intermédiaire intercalaire, présentant un paramètre de maille inférieur à celui du GaN, mais encore, en outre, que cette couche 10 intercalaire intermédiaire soit une couche spécifique monocristalline et enfin que cette couche ait une épaisseur spécifique.

Cette couche est généralement réalisée dans des conditions précises et définies, notamment à une 15 haute température, à savoir généralement à une température de 800 à 1 000 °C, de préférence de 900 à 950 °C.

Seule, une couche intercalaire spécifiquement monocristalline, avantageusement 20 réalisée à haute température, selon l'invention, permet notamment de résoudre avec succès le problème technique spécifique de la formation des craquelures.

Il n'est jamais mentionné, ni suggéré dans l'art antérieur qu'une couche intercalaire 25 monocristalline (par exemple d'AlN), avantageusement réalisée à haute température, puisse permettre d'obtenir des couches de GaN épaisses, non craquelées.

Le désaccord de paramètre de maille (à savoir, paramètre de maille du matériau de la couche 30 intercalaire inférieur au paramètre de maille du nitrate de gallium ou du nitrate mixte de gallium et

d'un autre métal) est tel que la ou les couche(s) de nitrures supérieure(s) se trouvent en compression pendant la croissance.

Cette compression compense, voire annule, 5 la contrainte extensive qui se produit lors du refroidissement, et les couches de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal peuvent, à la fois, et de manière totalement surprenante être, par exemple épaisses et sans 10 craquelures, en d'autres termes, continues, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche.

A la différence des couches du document de NIKISHIN et al., les couches, selon l'invention, 15 comprennent, outre la couche tampon, une autre couche intercalaire, au sein même du matériau de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, qui permet d'éliminer effectivement les craquelures que la couche tampon, seule, ne permet pas d'éviter.

En d'autres termes, la couche intercalaire selon l'invention permet notamment d'augmenter sensiblement l'épaisseur critique d'apparition des craquelures par rapport à l'utilisation de la seule couche tampon.

Cela signifie que la couche intercalaire 25 permet d'imposer une plus forte contrainte compressive qui vient compenser exactement, ou en partie, la contrainte extensive qui s'établit lors du refroidissement. De ce fait, les couches, selon 30 l'invention, ont une épaisseur exempte de craquelures, qui n'a jamais pu être atteinte dans l'art antérieur,

puisque, dans le document cité plus haut, l'épaisseur maximum des couches sans craquelures est de seulement 2 µm, alors qu'elle peut atteindre 3 µm, voire plus, c'est-à-dire jusqu'à 5 µm, selon l'invention.

5 Il est toutefois à noter que l'invention ne se limite pas aux couches « épaisses », mais est relative à toutes les couches présentant la structure selon l'invention, par exemple les couches pourront avoir une épaisseur de 1 µm ou moins.

10 En outre, fondamentalement, la couche intercalaire est une couche monocrystalline et non amorphe ou polycristalline.

15 Avantageusement, les nitrures mixtes de gallium sont choisis parmi les nitrures mixtes de gallium avec l'aluminium ou l'indium.

20 Le substrat peut être tout substrat utilisé dans ce domaine de la technique, et qui serait susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, mais il s'agit, de préférence, d'un substrat choisi parmi les substrats en silicium et en carbure de silicium.

25 Précisément, grâce à l'invention, on dispose maintenant de couches, en particulier de couches épaisses, sans craquelures sur de tels substrats. Ces substrats présentent, par ailleurs, de nombreux avantages, mais les inconvénients liés aux contraintes générées étaient tels que l'utilisation de tels substrats, malgré ces avantages, était proscrite dans l'art antérieur.

30 Les substrats en carbure de silicium s'avèrent être particulièrement adaptés aux types de

composants que l'on souhaite réaliser avec les nitrures.

Le substrat en silicium est, de préférence, un substrat en silicium orienté suivant le plan (111), 5 de préférence également le silicium est désoxydé.

La couche tampon est, de préférence, une couche d'AlN, de préférence, en outre, cette couche est une couche fine d'une épaisseur généralement de 10 à 50 nm.

10 La couche intercalaire peut être en un matériau identique ou différent de celui de la couche tampon. Cependant, la couche intercalaire est généralement une couche d'AlN ou d'AlGaN. Cette couche est, selon l'invention, une couche monocristalline.

15 L'épaisseur de ladite couche intercalaire est généralement de 100 à 300 nm, de préférence de 200 à 250 nm.

La couche selon l'invention peut comporter de 1 à 5 couches intercalaires.

20 L'invention concerne aussi un procédé pour la préparation d'une couche monocristalline, sans craquelures, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives 25 dans la couche, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) exposition éventuelle de la surface du substrat chauffé à de l'ammoniac ; ce traitement est effectué dans le cas où le substrat est en silicium ;

30 b) dépôt d'une monocouche atomique d'aluminium ;

c) dépôt d'une couche tampon ;

d) croissance d'un dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

5 e) interruption de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

10 f) croissance d'une couche monocristalline intercalaire d'un matériau dont le paramètre de maille est inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, et dont l'épaisseur est de 100 à 300 nm, de préférence de 200 à 250 nm ;

15 g) répétition éventuelle des étapes d) à f) ;

20 h) poursuite de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal jusqu'à l'épaisseur finale souhaitée de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

i) refroidissement du substrat et de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

L'étape fondamentale du procédé selon 25 l'invention, qui le différencie de manière essentielle des procédés de l'art antérieur, est l'étape f).

30 Comme on l'a déjà indiqué plus haut, le fait d'intercaler au moins une couche monocristalline d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille (voir plus haut) avec le nitrure de gallium, c'est-à-dire un paramètre de maille plus petit que le

nitrure de gallium ou que le nitrure mixte de gallium dans la couche de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal compense, voire annule, la contrainte extensive apparaissant lors du refroidissement, par 5 exemple, jusqu'à température ambiante, de ce fait, grâce au procédé de l'invention, on peut préparer des couches, notamment des couches épaisses, sans craquelures, continues, sur un substrat susceptible d'occasionner, d'induire, des contraintes extensives 10 dans la couche.

En effet, le procédé de l'invention, du fait de l'étape f) de croissance d'une couche intercalaire qui est spécifiquement, fondamentalement, monocristalline, permet notamment d'imposer une plus 15 forte contrainte compressive que celle créée dans le procédé de l'art antérieur, décrit dans le document de NIKISHIN et al.

Cette contrainte compressive vient compenser exactement ou en partie la contrainte 20 extensive qui s'établit lors du refroidissement avec, pour conséquence, l'obtention de couches qui peuvent être relaxées et dont l'épaisseur critique d'apparition des craquelures est accrue de manière significative, comme on l'a indiqué plus haut.

En effet, les couches obtenues, suivant leur épaisseur, ont un état de contrainte différent. Les couches fines, inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , sont relaxées alors que les couches, supérieures à 1  $\mu\text{m}$ , sont de nouveau en extension, mais elles ne craquent qu'au-delà 30 de 3  $\mu\text{m}$ .

Il n'était absolument pas prévisible qu'en ajoutant cette étape supplémentaire f) de croissance d'une couche intercalaire aux étapes connues a), b), c), d) du procédé de l'art antérieur, cette couche 5 étant, en outre, fondamentalement monocristalline et comprenant une épaisseur spécifique, on pourrait ainsi surmonter les inconvénients de l'art antérieur.

En effet, en réalisant notamment, en plus du prétraitemet de surface a) de l'art antérieur, la 10 croissance d'une couche intercalaire, des couches, en particulier des couches de grande épaisseur relaxées, ou contraintes, mais non craquées, peuvent être préparées, conformément à l'invention.

Il est, en outre, essentiel, selon 15 l'invention, que la couche intercalaire que l'on fait croître soit une couche monocristalline qui, seule, permet d'obtenir des couches finales, notamment épaisses et sans craquelure.

Il est aussi important que la couche 20 intercalaire ait une épaisseur spécifique de 100 à 300 nm, qui permet de jouer sur la contrainte.

En d'autres termes, bien que les étapes a), b), c) et d) du procédé de l'invention soient similaires au procédé de l'art antérieur, mentionné 25 plus haut, la comparaison des valeurs de la contrainte résiduelle et de l'épaisseur maximum réalisable sans craquelure, qui est généralement de 3  $\mu\text{m}$  ou plus, dans le cas du présent procédé, contre 2  $\mu\text{m}$  dans l'art antérieur, démontre que l'étape supplémentaire du 30 procédé de l'invention joue un rôle essentiel, décisif, pour augmenter la contrainte compressive et compenser

davantage l'extension qui se produit lors du refroidissement.

Les conditions de croissance de la couche intercalaire selon l'invention sont importantes et 5 doivent être choisies, précisément, de telle sorte que cette couche soit monocristalline.

En particulier, la température utilisée lors de la croissance de la couche intercalaire est avantageusement une température élevée, généralement de 10 800 à 1 000°C, de préférence de 900 à 950°C.

Les autres paramètres ou conditions de croissance qui doivent généralement être choisis de manière précise sont notamment la vitesse de croissance et l'épaisseur de couche intercalaire à faire croître.

15 En outre, le procédé selon l'invention est simple, fiable et reproductible, ainsi, à titre d'exemple, il a été montré que la reproductibilité du procédé était de 100 % pour une vingtaine de couches réalisées.

20 Le substrat, comme mentionné plus haut, peut être tout substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche. C'est là un des avantages du procédé de l'invention que de ne pas dépendre a priori du substrat et d'être d'une 25 application très générale. En effet, l'étape essentielle où il s'agit d'intercaler une couche monocristalline, par exemple, d'AlN dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, est totalement indépendante du 30 substrat. Les substrats préférés ont été indiqués plus haut.

En outre, le procédé selon l'invention peut indifféremment utiliser n'importe quelle technique de croissance pour le dépôt de la couche tampon, la croissance des dépôts de nitride de gallium ou de 5 nitride mixte de gallium et d'un autre métal, et pour la croissance de la couche intercalaire. Toutefois, les conditions de croissance de celle-ci doivent être telles qu'elle soit monocristalline.

On pourra donc utiliser l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) (« MBE » ou Molecular Beam Epitaxy, en anglais) déjà mentionné ci-dessus, le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (« MOCVD » ou Metalorganic Chemical Vapour Deposition, en anglais), l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures 15 (« HVPE » ou Hydride Vapour Phase Epitaxy, en anglais), pour la croissance de ces couches et dépôts. Le procédé préféré est l'EJM, généralement dans les conditions suivantes, qui permettent d'assurer la croissance d'une couche intercalaire monocristalline : température de 20 800 à 1 000°C, de préférence de 900 à 950°C, et vitesse de croissance de 0,1 à 0,5 µm/h.

De plus, il est possible, grâce au procédé de l'invention, de déposer plusieurs couches intercalaires, par exemple, d'AlN dans la couche de 25 nitride de gallium ou de nitride mixte de gallium et d'un autre métal, c'est-à-dire que, comme on l'a mentionné en g), les étapes d) à f) peuvent être répétées, par exemple, de 1 à 5 fois, conduisant alors au dépôt de 2 à 6 couches monocristallines 30 intercalaires.

Le procédé selon l'invention est donc d'une grande flexibilité, aussi bien du point de vue du choix du substrat, que du procédé de croissance des dépôts et couches.

5 Cela n'est pas le cas du procédé de l'art antérieur, tel que décrit dans le document de NIKISHIN et al., car il est bien évident que dans ce procédé la rapidité de la transition de croissance tridimensionnelle/bidimensionnelle de la couche AlN sera dépendante du substrat et de la technique de croissance utilisés.  
10

En outre, ce procédé ne peut s'appliquer qu'une seule fois à l'interface entre le substrat et la couche tampon d'AlN. Le procédé selon l'invention a 15 donc l'avantage de pouvoir s'appliquer, se transposer tel quel, lors de l'utilisation, par exemple, de substrats de carbure de silicium au lieu de substrats de silicium, ces substrats de SiC, on l'a vu, s'avèrent être particulièrement bien adaptés aux types de 20 composants que l'on souhaite réaliser avec les nitrides.

L'invention concerne, en outre, un dispositif électronique et/ou optoélectronique comprenant au moins une couche monocristalline, 25 épaisse, sans craquelures de nitride de gallium ou de nitride mixte de gallium et d'un autre métal, selon l'invention, telle que décrite ci-dessus.

De tels dispositifs sont, par exemple, les diodes lasers, les transistors capables de fonctionner 30 à haute fréquence et haute température, les photodétecteurs ultraviolets, les dispositifs à ondes

acoustiques de surface, les diodes électroluminescentes, etc..

L'inclusion, dans ces dispositifs électroniques, des couches, selon l'invention, améliore 5 grandement les performances, il est, en effet, évident qu'en augmentant l'épaisseur de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, on améliore, à la fois, les propriétés structurales, optiques et électriques. A titre 10 d'exemple, le seul document à ce jour A. T. SCHREMER, J. A. SMART, Y. WANG, O. AMBACHER, N. C. MacDONALD et J. R. SHEALY, Appl. Phys. Lett. 76, 736 (2000), qui fait état de la réalisation de transistors à base d'hétérostructures nitrures sur substrat silicium 15 mentionne des valeurs de mobilité comprises entre 600 et 700 cm<sup>2</sup>/Vs, alors qu'en utilisant les couches de l'invention, on obtient des valeurs supérieures à 1 500 cm<sup>2</sup>/Vs à 300 K. Ceci est essentiellement dû au fait que, dans ce document, on ne peut réaliser de 20 couches supérieures à 0,7 µm, sans éviter la formation de craquelures. Ainsi, les hétérostructures de ce document sont de moins bonne qualité que celles réalisées selon l'invention sur des couches d'au moins 2 µm.

25 Cet exemple sur l'amélioration des performances concerne les transistors, mais en réalité, quelle que soit l'application, les dispositifs qui seront réalisés à partir des couches épaisses, selon l'invention, auront de meilleures caractéristiques que 30 ceux réalisés sur des couches fines, tout simplement parce que plus l'on s'éloigne de l'interface avec le

substrat, plus le matériau épitaxié est de bonne qualité.

L'invention va maintenant être décrite de manière plus précise, dans la description détaillée qui 5 va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, faite en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 est un graphique qui schématise pour des dépôts et croissances par MBE, les différentes étapes du procédé de l'invention, en 10 donnant la température T ( $^{\circ}$ C), en fonction du temps t (minutes), au cours de ces étapes ;

- la figure 2 présente en coupe schématique une couche de GaN selon l'invention ;

- les figures 3A et 3B sont des 15 photographies au microscope optique d'une couche de GaN de 2  $\mu$ m d'épaisseur ne comprenant pas de couche intercalaire (non conforme à l'invention), et d'une couche de GaN de 2  $\mu$ m d'épaisseur comprenant une couche intercalaire (conforme à l'invention) ;

20 - les figures 4B et 4A sont respectivement des spectres de photoluminescence et de réflectivité obtenus avec du GaN d'épaisseur 1  $\mu$ m sans couche intercalaire (non conforme à l'invention) et une couche de GaN de même épaisseur comprenant une couche 25 intercalaire (conforme à l'invention). En ordonnées sont portées des unités arbitraires (u.a) et en abscisses est portée l'énergie des photons E (eV).

Le procédé selon l'invention et les couches de l'invention, sont décrits dans ce qui suit.

Les substrats utilisés sont de préférence des « wafers » (ou galettes) de silicium orientés suivant le plan (111).

Avant de commencer la croissance, de la 5 couche proprement dite, la couche d'oxyde natif qui recouvre le substrat de silicium est évaporée in situ dans la chambre de croissance par des recuits thermiques rapides, par exemple, jusqu'à 950°C : il s'agit là de l'étape dite de « désoxydation » (étape 10 0), cette étape n'est pas représentée sur la figure 1.

On débute ensuite le procédé selon l'invention (à l'instant 0, sur la figure 1). La température du substrat est fixée généralement à, par exemple, 600°C et la surface du silicium est exposée 15 pendant quelques secondes (à savoir généralement de 2 à 10 secondes à de l'ammoniac (étape 1)).

La température du substrat est ensuite augmentée généralement jusqu'à environ 830°C. Après avoir ramené la température du substrat généralement à 20 600°C une monocouche atomique d'aluminium est déposée (étape 2).

On initie alors la croissance de la couche tampon généralement d'AlN en augmentant la température à 900°C (étape 3).

Notons que le procédé, décrit ici, est le 25 procédé EJM ou « MBE » (Epitaxie par Jets Moléculaires).

Après un dépôt de 10 à 50 nanomètres, par exemple d'une durée de 30 minutes de couche tampon, la 30 croissance est arrêtée et la température est descendue généralement jusqu'à 780°C. La croissance de GaN ou de

nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est réalisée à cette température sur la couche tampon, par exemple, d'AlN (étape 4).

La croissance de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est interrompue généralement après dépôt d'une épaisseur de 100 à 300 nm (par exemple 250 nm sur la figure 1) et la température est portée généralement à 900°C pour effectuer la croissance d'une couche intercalaire monocristalline d'AlN, dans le cas où la couche tampon et la couche intercalaire sont toutes deux constituées d'AlN. Cette couche intercalaire monocristalline a généralement une épaisseur de 100 à 300 nm.

Après la croissance de cette couche intercalaire monocristalline, on abaisse de nouveau la température généralement à 780°C, comme précédemment, pour relancer la croissance de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal jusqu'à l'épaisseur finale désirée (étape 6) qui est généralement de 2 à 5 µm.

Il est à noter que les différents paramètres, tels que température, durée, réactifs utilisés, etc.,... des étapes de dépôt et de croissance des couches tampon, de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, ainsi que, par exemple, du traitement de surface du substrat sont connus et/ou peuvent être facilement déterminés par l'homme du métier. Les valeurs données plus haut le sont donc à titre indicatif.

Par contre, les conditions de dépôt de la couche intercalaire, monocristalline essentielle dans

l'invention sont spécifiques pour précisément assurer la croissance d'une couche monocristalline.

La figure 1, déjà mentionnée, schématise les différentes étapes du procédé selon l'invention, 5 et après désoxydation du substrat, tandis que la figure 2 présente une coupe schématique de la structure de la couche selon l'invention, ainsi réalisée : avec un substrat (21), par exemple, en Si (111), une couche tampon, par exemple, en AlN (22) et une couche de GaN 10 (23), dans laquelle se trouve intercalée une couche d'AlN (24).

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

15

#### Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare, par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sur un substrat en 20 silicium, une couche de GaN de 2 µm d'épaisseur, conforme à l'invention, c'est-à-dire avec une couche monocristalline intercalaire d'AlN d'épaisseur 250 µm.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de 600°C 25 pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de 950°C, afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ 600°C pour 30 exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à 820°C et on l'abaisse de nouveau autour de 600°C. A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on 5 augmente la température à 650°C. A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une 10 température de l'ordre de 900°C et on garde cette température pour faire croître les 50 nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de 780°C et 15 on lance la croissance de nitrure de gallium (GaN). On fait croître une couche de GaN de 250 nanomètres (soit environ 15 minutes dans nos conditions de croissance).

Une fois ces 250 nm réalisés, on lance la croissance de la couche monocristalline d'AlN 20 intercalaire. Le début de la croissance se fait à 780°C, mais on augmente rapidement la température à 900°C (la montée en température dure 2 minutes). L'épaisseur de la couche d'AlN intercalaire fait 250 nm (soit environ 2 heures dans nos conditions de 25 croissance). Une fois cette couche terminée, on abaisse la température autour de 780°C et on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 2 micromètres soit environ 2 heures.

Exemple 2 (comparatif)

Dans cet exemple, on prépare, par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) à des fins de comparaison, 5 une couche de GaN de même épaisseur que celle de l'exemple 1 ( $2 \mu\text{m}$ ), dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, mais en omettant la couche intercalaire d'AlN.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de 10 silicium pendant une dizaine d'heures autour de  $600^\circ\text{C}$  pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de  $950^\circ\text{C}$ , afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium, qui se trouve en surface. 15 Puis, on abaisse la température à environ  $600^\circ\text{C}$  pour exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à  $820^\circ\text{C}$  et 20 on l'abaisse de nouveau autour de  $600^\circ\text{C}$ . A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on augmente la température à  $650^\circ\text{C}$ . A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). 25 Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une température de l'ordre de  $900^\circ\text{C}$  et on garde cette température pour faire croître les 50 nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos 30 conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de  $780^\circ\text{C}$  et

on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 2 micromètres, soit environ 2 heures.

L'observation des couches préparées dans les exemples 1 et 2 au microscope optique (clichés des figures 3A et 3B) à un grossissement de x 100 montre que la couche de GaN réalisée sans la couche d'AlN intercalaire (exemple 2, figure 3A, comparative, non conforme à l'invention) est complètement craquée alors que la couche de GaN réalisée avec la couche monocristalline intercalaire (exemple 1, figure 3B, conforme à l'invention) est, continue, totalement exempte de craquelures.

15

### Exemple 3

Dans cet exemple, on prépare par épitaxie par jets moléculaires, dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, une couche de GaN de un micromètre d'épaisseur, conforme à l'invention, c'est-à-dire avec une couche monocristalline intercalaire d'AlN de 250 nm d'épaisseur.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de 600°C pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de 950°C, afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium, qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ 600°C pour exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à 820°C et on l'abaisse de nouveau autour de 600°C. A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on 5 augmente la température à 650°C. A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une 10 température de l'ordre de 900°C et on garde cette température pour faire croître les 50 nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de 780°C et 15 on lance la croissance de nitrure de gallium (GaN). On fait croître une couche de GaN de 250 nanomètres (soit environ 15 minutes dans nos conditions de croissance).

Une fois ces 250 nm réalisés, on lance la croissance de la couche monocristalline d'AlN 20 intercalaire. Le début de la croissance se fait à 780°C, mais on augmente rapidement la température à 900°C (la montée en température dure 2 minutes). L'épaisseur de la couche monocristalline d'AlN intercalaire fait 250 nm (soit équivalent à environ 2 25 heures dans nos conditions de croissance). Une fois cette couche terminée, on abaisse la température autour de 780°C et on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 1 µm soit équivalent à environ 1 heure.

Exemple 4 (comparatif)

On prépare, à des fins de comparaison, une couche de GaN de même épaisseur que celle de l'exemple 5 3 (1 µm) dans les mêmes conditions que l'exemple 3, mais en omettant la couche monocristalline intercalaire d'AlN.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de 600°C 10 pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de 950°C, afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium, qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ 600°C pour 15 exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à 820°C et on l'abaisse de nouveau autour de 600°C. A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium 20 (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on augmente la température à 650°C. A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). Pendant les deux premières minutes, on augmente 25 progressivement la température pour atteindre une température de l'ordre de 900°C et on garde cette température pour faire croître les 50 nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos conditions de croissance). Une fois la couche tampon 30 terminée, on abaisse la température autour de 780°C et

on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 1 micromètre soit équivalent à environ 1 heure.

Afin de quantifier la contrainte présente dans les couches de GaN, on a combiné des expériences de photoluminescence et de réflectivité réalisées sur les couches des exemples 3 et 4. Ces expériences sont classiquement utilisées en physique des semi-conducteurs pour déterminer avec précision l'état de contrainte des matériaux. Les spectres obtenus sur les deux couches de GaN d'égale épaisseur ( $1 \mu\text{m}$ ), l'une réalisée sans la couche intercalaire (exemple 4) et l'autre réalisée avec la couche intercalaire d'AlN (exemple 3), sont présentés sur les figures 4B et 4A. L'analyse de ces spectres (il s'agit de déterminer précisément la bande interdite du matériau GaN par la position en énergie de l'exciton libre A) montre que la couche de GaN obtenue sans la couche intercalaire d'AlN est en extension alors que la couche de GaN obtenue avec la couche monocristalline intercalaire d'AlN est relaxée.

REVENDICATIONS

1. Couche monocristalline, sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit substrat étant recouvert d'une couche tampon ; dans laquelle au moins une couche monocristalline d'un matériau dont l'épaisseur est de 100 à 300 nm, de préférence de 200 à 250 nm, et dont le paramètre de maille est inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, est intercalée dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

2. Couche selon la revendication 1, qui est une couche épaisse dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$ .

3. Couche selon la revendication 1, qui est une couche épaisse dont l'épaisseur est de 2 à 5  $\mu\text{m}$ .

4. Couche selon la revendication 1, dans laquelle le nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est choisi parmi les nitrures mixtes de gallium avec l'aluminium ou l'indium.

25 5. Couche selon la revendication 1, dans laquelle le substrat est choisi parmi les substrats en silicium et en carbure de silicium.

6. Couche selon la revendication 1, dans laquelle la couche tampon est une couche d'AlN.

7. Couche selon la revendication 1, dans laquelle la couche intercalaire est une couche d'AlN ou d'AlGaN.

8. Couche selon l'une quelconque des 5 revendications 1 à 7, comprenant de 1 à 5 couches intercalaires.

9. Procédé pour la préparation d'une couche monocristalline, sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, sur 10 un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) exposition éventuelle de la surface du substrat chauffé à de l'ammoniac ;

15 b) dépôt d'une monocouche atomique d'aluminium ;

c) dépôt d'une couche tampon ;

d) croissance d'un dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre 20 métal ;

e) interruption de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

f) croissance d'une couche monocristalline 25 intercalaire d'un matériau dont le paramètre de maille est inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, et dont l'épaisseur est de 100 à 300 nm, de préférence de 200 à 250 nm ;

30 g) répétition éventuelle des étapes d) à f) ;

h) poursuite de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal jusqu'à l'épaisseur finale souhaitée de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

i) refroidissement du substrat et de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la croissance de la couche intercalaire (étape f)) est réalisée dans des conditions telles que cette couche soit monocristalline.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la température de croissance de la couche intermédiaire monocristalline est de 800 à 1 000°C, de préférence de 900 à 950°C.

12. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'épaisseur finale de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est supérieure ou égale à 2 µm.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'épaisseur finale de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est de 2 à 5 µm.

25 14. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le nitrure mixte de gallium est choisi parmi les nitrures mixtes de gallium avec l'aluminium ou l'indium.

30 15. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le substrat est choisi parmi les substrats en silicium et en carbure de silicium.

16. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la couche tampon est une couche d'AlN.

17. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la couche intercalaire est une couche d'AlN ou 5 d'AlGaN.

18. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les étapes d) à f) sont répétées de 1 à 5 fois.

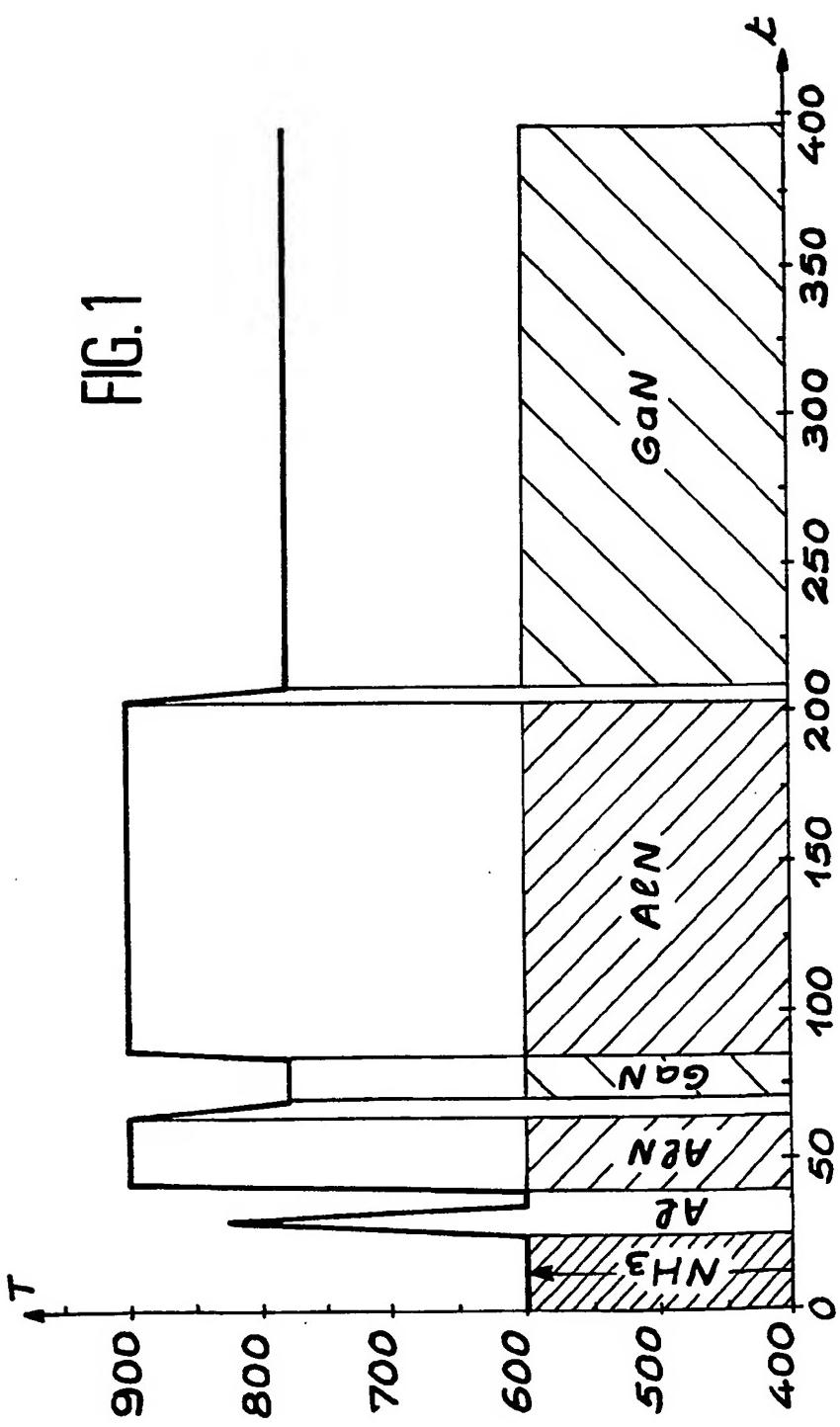
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, dans lequel le dépôt de la 10 couche tampon, la croissance ou dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, et la croissance de la couche monocristalline intercalaire sont réalisés par Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE), Dépôt Chimique en Phase Vapeur 15 d'Organométalliques (MOCVD) ou Epitaxie en Phase Vapeur par la Méthode aux Hydrures (HVPE).

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la croissance de la couche monocristalline intercalaire est réalisée par épitaxie par jets moléculaires à une température de 800 à 1 000°C, à une 20 vitesse de croissance de 0,1 à 0,5 µm/h.

21. Dispositif électronique ou optoélectronique comprenant au moins une couche selon l'une des revendications 1 à 8.

1 / 4

FIG. 1



2 / 4

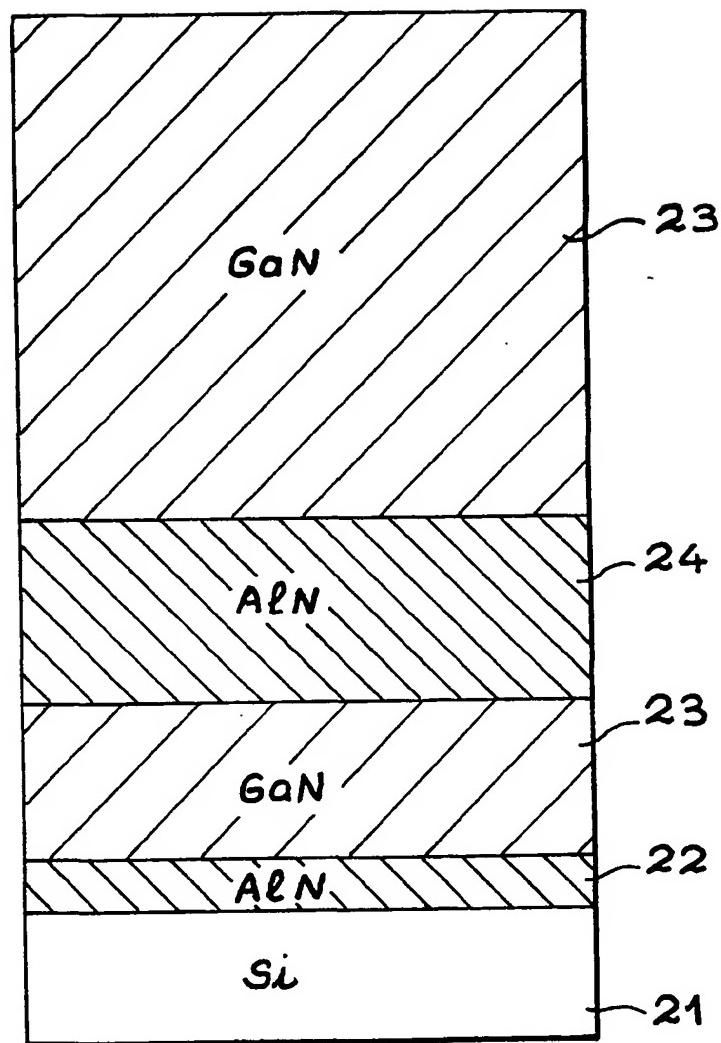


FIG. 2

3 / 4

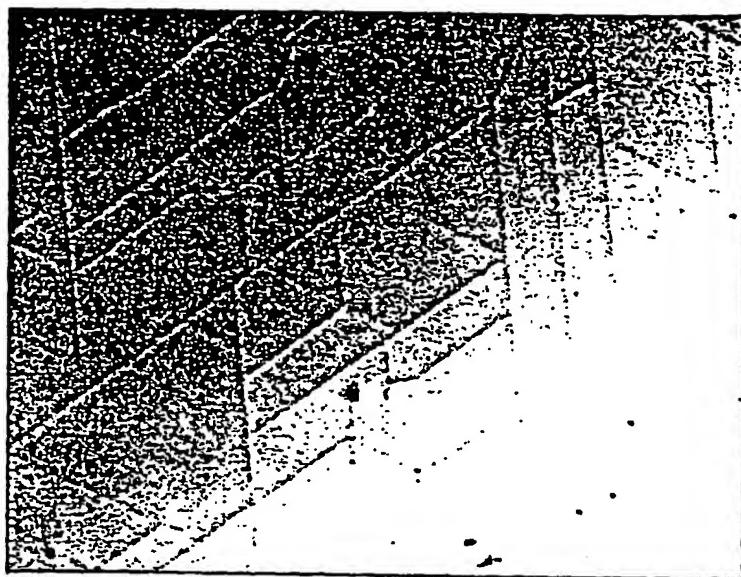


FIG. 3 A

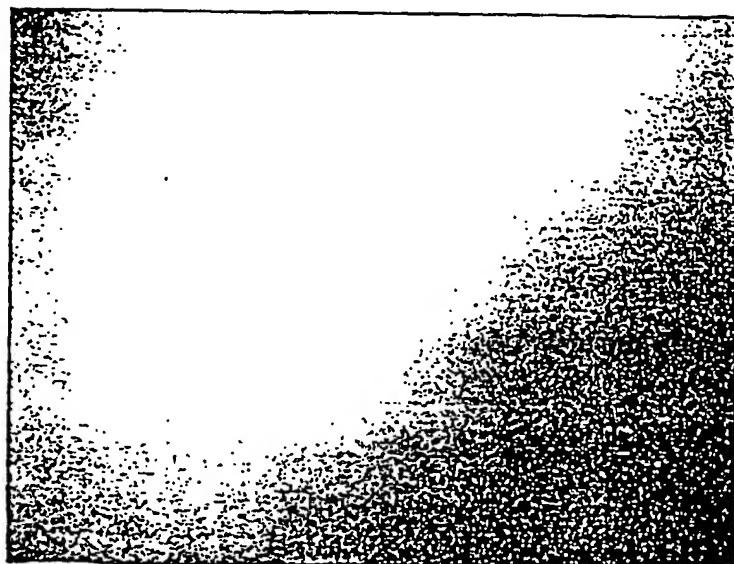
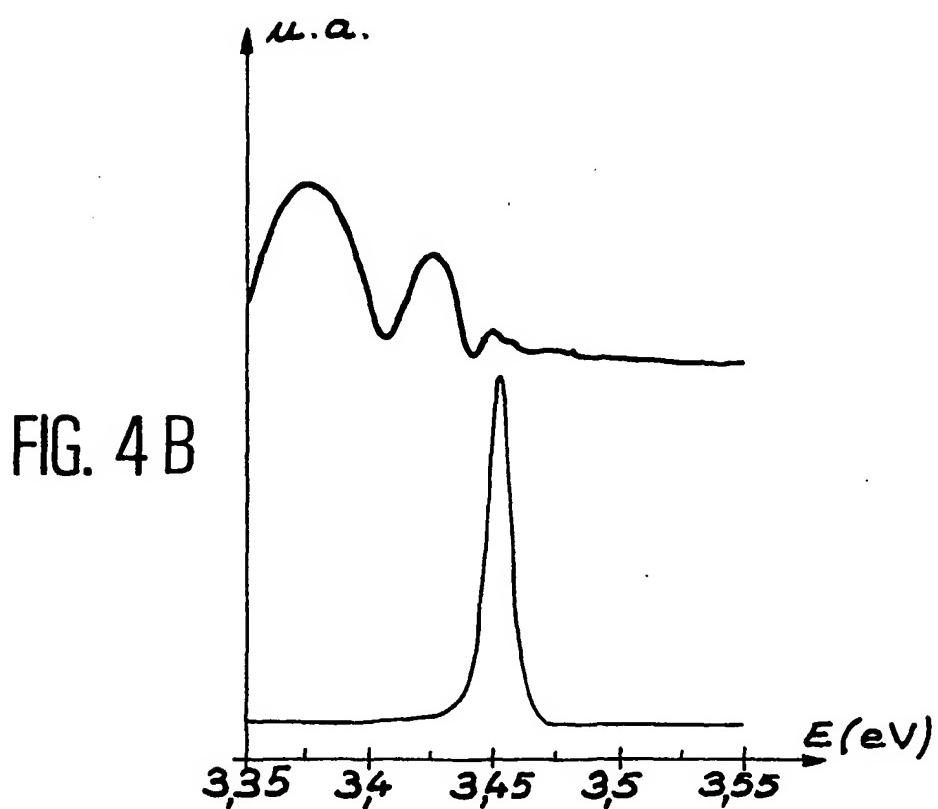
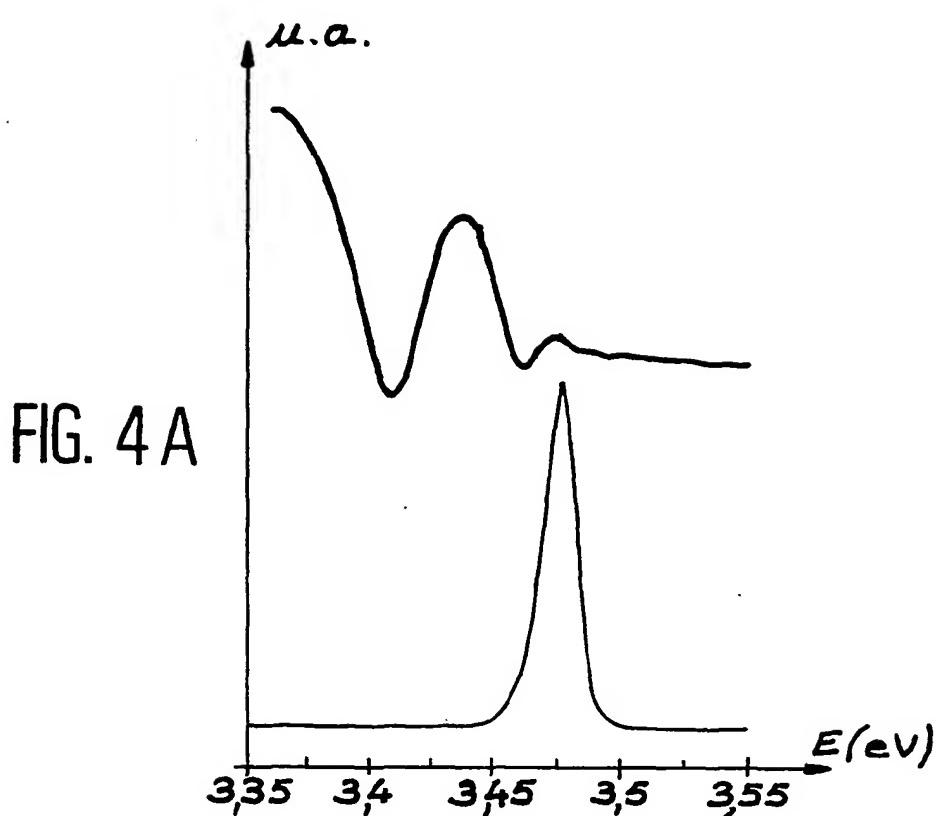


FIG. 3 B

4 / 4



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01L21/20 H01L21/205 C30B25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 25030 A (AKASAKI ISAMU ;AMANO HIROSHI (JP); TAKEUCHI TETSUYA (JP); HEWLETT) 20 May 1999 (1999-05-20) the whole document	1-8
A	EP 0 551 721 A (PIONEER ELECTRONIC CORP ;AKASAKI ISAMU (JP); AMANO HIROSHI (JP); T) 21 July 1993 (1993-07-21) abstract	9-20
X	EP 0 551 721 A (PIONEER ELECTRONIC CORP ;AKASAKI ISAMU (JP); AMANO HIROSHI (JP); T) 21 July 1993 (1993-07-21) page 4, line 47 -page 5, line 10	1-8
A	abstract	9-21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 199759 A (TOYODA GOSEI CO LTD;AKASAKI ISAMU; AMANO HIROSHI), 31 July 1997 (1997-07-31) abstract	1-8
	---	
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 October 2001

06/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Le Meur, M-A

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 25353 A (AKASAKI ISAMU ;AMANO HIROSHI (JP); IWAYA MOTOAKI (JP); TAKEUCHI TE) 4 May 2000 (2000-05-04) figure 6 page 3, line 30 -page 4, line 29 page 8, line 32 -page 9, line 10 page 13, line 7 - line 11 —	1-21
A	WO 00 16378 A (ZHANG XIONG ;CHUA SOO JIN (SG); UNIV SINGAPORE (SG)) 23 March 2000 (2000-03-23) figure 2 page 2, line 30 -page 3, line 25 —	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 09 312546 A (KYOCERA CORP), 2 December 1997 (1997-12-02) abstract —	1-8
A	NIKISHIN S A ET AL: "HIGH QUALITY GAN GROWN ON SI(111) BY GAS SOURCE MOLECULAR BEAM EPITAXY WITH AMMONIA" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 75, no. 14, 4 October 1999 (1999-10-04), pages 2073-2075, XP000875612 ISSN: 0003-6951 cited in the application the whole document —	11-20
A	US 4 855 249 A (AKASAKI ISAMU ET AL) 8 August 1989 (1989-08-08) claim 1; example 1 —	1,9,11

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9925030	A	20-05-1999	JP CN EP WO	11162847 A 1285955 T 1029368 A1 9925030 A1		18-06-1999 28-02-2001 23-08-2000 20-05-1999
EP 0551721	A	21-07-1993	JP DE DE EP US US	5343741 A 69217903 D1 69217903 T2 0551721 A2 5389571 A 5239188 A		24-12-1993 10-04-1997 17-07-1997 21-07-1993 14-02-1995 24-08-1993
JP 09199759	A	31-07-1997		NONE		
WO 0025353	A	04-05-2000	JP WO	2000133601 A 0025353 A1		12-05-2000 04-05-2000
WO 0016378	A	23-03-2000	WO	0016378 A2		23-03-2000
JP 09312546	A	02-12-1997		NONE		
US 4855249	A	08-08-1989	JP JP JP	1708203 C 4015200 B 62119196 A		11-11-1992 17-03-1992 30-05-1987

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01L21/20 H01L21/205 C30B25/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 25030 A (AKASAKI ISAMU ; AMANO HIROSHI (JP); TAKEUCHI TETSUYA (JP); HEWLETT) 20 mai 1999 (1999-05-20) le document en entier	1-8
A	EP 0 551 721 A (PIONEER ELECTRONIC CORP ; AKASAKI ISAMU (JP); AMANO HIROSHI (JP); T) 21 juillet 1993 (1993-07-21) abrégé	9-20
X	EP 0 551 721 A (PIONEER ELECTRONIC CORP ; AKASAKI ISAMU (JP); AMANO HIROSHI (JP); T) 21 juillet 1993 (1993-07-21) page 4, ligne 47 -page 5, ligne 10	1-8
A	page 4, ligne 47 -page 5, ligne 10	9-21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 novembre 1997 (1997-11-28) & JP 09 199759 A (TOYODA GOSEI CO LTD; AKASAKI ISAMU; AMANO HIROSHI), 31 juillet 1997 (1997-07-31) abrégé	1-8
	---	
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  26 octobre 2001	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  06/11/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Le Meur, M-A

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 25353 A (AKASAKI ISAMU ;AMANO HIROSHI (JP); IWAYA MOTOAKI (JP); TAKEUCHI TE) 4 mai 2000 (2000-05-04) figure 6 page 3, ligne 30 -page 4, ligne 29 page 8, ligne 32 -page 9, ligne 10 page 13, ligne 7 - ligne 11 ---	1-21
A	WO 00 16378 A (ZHANG XIONG ;CHUA SOO JIN (SG); UNIV SINGAPORE (SG)) 23 mars 2000 (2000-03-23) figure 2 page 2, ligne 30 -page 3, ligne 25 ---	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 mars 1998 (1998-03-31) & JP 09 312546 A (KYOCERA CORP), 2 décembre 1997 (1997-12-02) abrégé ---	1-8
A	NIKISHIN S A ET AL: "HIGH QUALITY GAN GROWN ON SI(111) BY GAS SOURCE MOLECULAR BEAM EPITAXY WITH AMMONIA" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 75, no. 14, 4 octobre 1999 (1999-10-04), pages 2073-2075, XP000875612 ISSN: 0003-6951 cité dans la demande le document en entier ---	11-20
A	US 4 855 249 A (AKASAKI ISAMU ET AL) 8 août 1989 (1989-08-08) revendication 1; exemple 1 ---	1,9,11

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9925030	A	20-05-1999	JP CN EP WO	11162847 A 1285955 T 1029368 A1 9925030 A1	18-06-1999 28-02-2001 23-08-2000 20-05-1999
EP 0551721	A	21-07-1993	JP DE DE EP US US	5343741 A 69217903 D1 69217903 T2 0551721 A2 5389571 A 5239188 A	24-12-1993 10-04-1997 17-07-1997 21-07-1993 14-02-1995 24-08-1993
JP 09199759	A	31-07-1997		AUCUN	
WO 0025353	A	04-05-2000	JP WO	2000133601 A 0025353 A1	12-05-2000 04-05-2000
WO 0016378	A	23-03-2000	WO	0016378 A2	23-03-2000
JP 09312546	A	02-12-1997		AUCUN	
US 4855249	A	08-08-1989	JP JP JP	1708203 C 4015200 B 62119196 A	11-11-1992 17-03-1992 30-05-1987